

## PROPRIEDADES DE CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNEA VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

J. D. C. Carregosa<sup>1,\*</sup>, R. M. P. B. Oliveira<sup>1</sup>, Macedo, D.A<sup>2</sup>, Nascimento, R.M<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Sergipe, <sup>2</sup>Universidade Federal da Paraíba, <sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte

*\*J. D. C. Carregosa, Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, Av. Marechal Rondon, s/n, Bairro Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, SE 49100-000, Brasil.*

*e-mail: jdcovello@hotmail.com*

### RESUMO

*A solução sólida de CeO<sub>2</sub> dopada com Gd<sup>3+</sup> (CGO) é um promissor candidato para eletrólito de SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells) operantes em temperaturas intermediárias e baixas. A redução da temperatura de trabalho destes dispositivos de conversão de energia é o grande desafio tecnológico para a sua comercialização. Nesse trabalho, pós nanocristalinos de Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> com x=0, x=0.1 e x=0.2 foram obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em temperatura e tempos de síntese baixos (10 e 20 min à 120°C). Os pós foram analisados por TG-DTA, DRX e dilatométrica. Os resultados apontaram picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, referente ao óxido de cério (CeO<sub>2</sub>), sem presença de picos secundários. Observou-se também que as amostras processadas em patamares de 10 e 20 minutos apresentaram comportamentos distintos frente aos teores de Gd<sup>3+</sup> estudados.*

Palavras-chave: síntese, CGO, micro-ondas, caracterização.

## INTRODUÇÃO

Em um cenário em que o crescimento da industrialização mundial requer a existência de sistemas de produção e distribuição de energia elétrica de alta confiabilidade e eficiência, as células a combustível; dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química da reação de combustíveis com oxidantes em eletricidade vêm se destacando como uma das principais promessas tecnológicas de produção de energia limpa [1].

Hidrogênio, etanol, metanol e combustíveis fósseis como o gás natural são exemplos de combustíveis que podem ser utilizados para alimentar estes dispositivos. O desenvolvimento desta tecnologia está relacionado com a ampla flexibilidade de aplicações, células a combustível podem ser utilizadas em transporte desde bicicletas até veículos espaciais, e podem ser usadas para gerar potência em dispositivos tão pequenos como um telefone celular quanto fornecer eletricidade para uma indústria de grande porte. Estas características as colocam em posição de destaque entre as tecnologias emergentes para geração sustentável de energia [2-4]. As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, temperatura de operação e espécie iônica transportada pelo eletrólito [4].

O crescente número de pesquisas voltadas a um tipo específico de célula a combustível, denominada célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*), ou simplesmente célula a combustível cerâmica é justificado pela elevada eficiência energética das células cerâmicas em comparação a outros sistemas de produção de energia, podendo chegar a 85%. As elevadas temperaturas de operação das células cerâmicas, tipicamente entre 500 e 1000 °C limitam a seleção de materiais e componentes e aceleram efeitos de degradação associados a processos termicamente ativados. Por outro lado, as altas temperaturas de operação conferem a estes dispositivos uma série de vantagens, tais como eliminação do uso de metais catalíticos preciosos, flexibilidade de combustível e possibilidade de reforma interna, reduzindo o custo associado com o uso de um sistema de reforma adicional. Como muitos processos responsáveis por perda de potência são termicamente ativados, os materiais tradicionais requerem temperaturas acima de 500 °C (tipicamente entre 600 e 750 °C) para assegurar níveis aceitáveis de desempenho eletroquímico para um bom funcionamento da célula a combustível. Este aspecto peculiar das células cerâmicas tem motivado

incessantes esforços de pesquisa no sentido de se estudar e desenvolver materiais e processos que atendam as especificações para esta aplicação, sobretudo em temperaturas reduzidas de operação [2, 4-14].

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese e Processamento

Pós com composições de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  com  $x=0$ ,  $x=0.1$  e  $x=0.2$  foram obtidos conforme adaptação de metodologia descrita por Gonjal et, al. [15]. Nitrato de cério (III) hexahidratado  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  99,9% (Sigma-Aldrich), nitrato de gadolínio (III) hexahidratado  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  99,9% (Sigma-Aldrich) e hidróxido de sódio NaOH, 97% (Sigma-Aldrich) foram utilizados como precursores de partida.

Para a síntese do  $CeO_2$ , inicialmente, foi utilizado como reagente o nitrato de cério diluído em água destilada, em uma concentração de 5% em massa (0,2302mol/L). A solução contida em um becker de 150 mL foi submetida à agitação magnética durante 10 minutos. Em seguida, foi adicionado 50 mL de hidróxido de sódio [NaOH (5mol/L)] à solução, de modo que o pH da mesma atingisse o valor básico de 14. Após a basificação da solução, a mesma foi transferida para um recipiente de teflon autoclavado e, então, inserida em um equipamento hidrotermal de micro-ondas, reator MARS 6 – CEM operando a 2,2 GHz, potência máxima de 800 Watts, sobre uma taxa de aquecimento de 25°C/min até 120°C e patamares de 10 e 20 min. As soluções aquosas dopadas com gadolínio foram preparadas dissolvendo-se os sais de nitrato, nas concentrações desejadas, seguindo o mesmo processamento descrito da céria pura.

Ao final do processamento via micro-ondas, o produto obtido foi resfriado de forma espontânea, gradativamente, até atingir a temperatura ambiente. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada várias vezes com o objetivo de se reduzir a condição básica desse produto e remoção completa dos íons  $Na^+$  e  $NO_3^-$  até pH próximo de 7,0. O produto final foi submetido a um processo de secagem em estufa a 120°C por 24 horas, apresentando-se na forma de um pó de coloração amarelada, característica do hidróxido de cério. Posteriormente os pós precursores foram macerados em almofariz de ágata e peneirados (325 mesh). As formulações estudadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Legenda das formulações propostas

Amostra	Fórmula empírica	Tempo de síntese
CeO <sub>2</sub> -10m	CeO <sub>2</sub>	10 min
CeO <sub>2</sub> -20m	CeO <sub>2</sub>	20 min
10CGO-10m	Ce <sub>0.90</sub> Gd <sub>0.10</sub> O <sub>1.95</sub>	10 min
10CGO-20m	Ce <sub>0.90</sub> Gd <sub>0.10</sub> O <sub>1.95</sub>	20 min
20CGO-10m	Ce <sub>0.80</sub> Gd <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub>	10 min
20CGO-20m	Ce <sub>0.80</sub> Gd <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub>	20 min

### Análise Térmica

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram feitas simultaneamente (NETZSCH STA 449 F1 Jupiter) utilizando a alumina como material de referência. As condições experimentais utilizadas foram: atmosfera de N<sub>2</sub>, razão de aquecimento igual a 10°C/min, temperatura máxima de 1000°C e massa fixa de 35,5mg de amostra. Os resultados obtidos foram fundamentais para determinação da temperatura de calcinação dos pós, que foi de 700°C. Após a calcinação, as amostras foram compactadas por prensagem uniaxial em um molde metálico Ø 6 mm com o auxílio de uma prensa hidráulica aplicando-se 100 MPa de tensão por aproximadamente 60 segundos. Os compactados apresentaram densidade a verde de aproximadamente 53%.

Foram realizados ensaios dilatométricos para orientar a curva de sinterização, os ensaios foram realizados utilizando amostras no formato de pastilhas em dilatômetro Netzsch DIL 402PC, sob fluxo de 130 mL/min de ar sintético, sob uma taxa de aquecimento e resfriamento constante de 5°C/min. Após avaliação da curva de retração as amostras CeO<sub>2</sub> foram sintetizadas à 1200°C e as amostras 10CGO e 20CGO à 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1200°C e 5°C/min de 1200 à 1500°C limitados pela configuração do forno (EDG modelo F1700-I), e patamar de 4h para todas as formulações.

### Caracterização Microestrutural

As amostras foram caracterizadas sistematicamente por difração de raios X pelo método do pó, em equipamento LabX 6000 da Shimadzu com fonte de radiação

Cu- $\alpha$  (1,54 Å), operando em 40 kV/ 30 mA, com  $2\theta$  variando de 20° a 85°, em modo de varredura contínua com o passo de 1° min<sup>-1</sup>. Os difratogramas foram tratados com o auxílio do software *X'Pert HighScorePlus*, a identificação das fases presentes foi feita através da observação dos planos cristalinos característicos das amostras através da comparação com difratogramas constantes do PDF2 – ICDD Com os dados obtidos foi estimado o valor do tamanho de cristalito da amostras, utilizando-se como referência seu respectivo pico de difração mais intenso, pela equação de Scheerrer.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos pós

Inicialmente a difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para investigar as características e a pureza dos pós precursores das soluções sólidas obtidas pelo método HMO. Os difratogramas apresentados na Figura 1 evidenciam que todas as composições apresentam picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, grupo espacial Fm3m, referente ao óxido de cério (CeO<sub>2</sub>). Os picos de difração foram indexados com base nas cartas JPCDS 34.0394, grupo espacial Fm3m, sistema cristalino cúbico (fluorita). A ausência de fases secundárias, dentro do limite de detecção da difratometria de raios X, atesta a pureza das soluções sólidas sintetizadas, sugerindo que os teores adotados do íon Gd<sup>3+</sup> não ultrapassaram os seus limites de solubilidade na rede da céria. O efeito do teor de gadolínio sobre o alargamento e consequente diminuição da intensidade dos picos de difração é notável, sendo uma indicação da redução do tamanho de cristalito. Com base nesta observação, espera-se que o pó com a maior dopagem de gadolínio apresente o menor tamanho de cristalito após a calcinação. Uma vez que os íons Ce<sup>4+</sup> são substituídos por Gd<sup>3+</sup> originando soluções sólidas Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> , há um progressivo aumento das vacâncias de oxigênio (indicadas pelo símbolo  $\delta$ ). Estas vacâncias conduzem a um aumento no parâmetro de rede e consequente alargamento dos picos de difração [16].

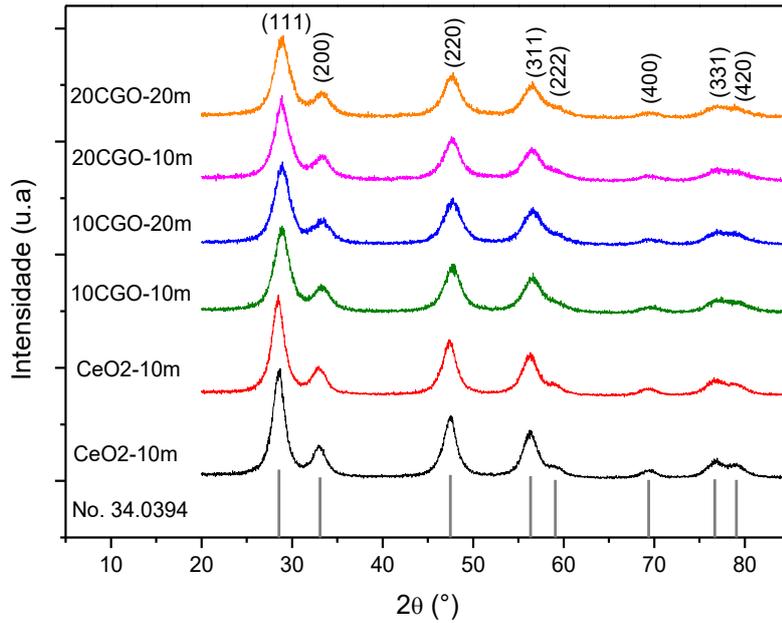


Figura 1 - Difratoogramas de raios X dos pós precursores

Na Tabela 2 podemos encontrar os valores estimados para o tamanho de cristalito. Comparativamente, as amostras sintetizadas à 20 min apresentaram tamanho de cristalito inferior as sintetizadas à 10 min. Em um ambiente de hidrotermalização sob pressão e temperatura, as partículas de céria são formadas pelo processo de nucleação e crescimento dos cristais, e com o passar do tempo crescem até tal ponto chamado de tamanho crítico, partículas com alta energia e alta área superficial, e então se , redissolvem na solução alcalina até recrystalizarem, não havendo um comportamento linear no que diz respeito à redução do tamanho de cristalito e a redução do parâmetro tempo de síntese [17].

Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito para as amostras sintetizadas via HMO

Amostra	Tamanho médio de Cristalito (nm)
CeO <sub>2</sub> -10m	34,7
CeO <sub>2</sub> -20m	8,7
10CGO-10m	26,7
10CGO-20m	7,4
20CGO-10m	17,4
20CGO-20m	8,6

A Figura 2 apresenta o resultado da termogravimetria dos pós precursores da céria pura ( $\text{CeO}_2$ ) e dopada com gadolínia (10CGO e 20CGO) para os tempos de síntese de 10 e 20 min. De acordo com esses resultados, as maiores perdas de massa ocorrem abaixo de  $600^\circ\text{C}$ , resultado da decomposição térmica. No intervalo de temperatura entre  $30$  e  $130^\circ\text{C}$  é observada uma pequena perda de massa ( $< 3\%$ ) associada com a desidratação dos pós. A maior perda de massa ocorre entre  $30$  e  $230^\circ\text{C}$  para todas as amostras resultado da eliminação de água adsorvida e correspondeu a uma perda de massa de  $\sim 4\%$ . De  $250$  a  $450^\circ\text{C}$  a perda de massa é referente à decomposição de nitratos que não foram totalmente eliminados na lavagem. De acordo com a Figura 2, observa-se que as perdas de massa estabilizam a aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ , todos os pós precursores foram calcinados à esta temperatura, com 1h de patamar, a fim de cristalizar as fases  $\text{CeO}_2$  e CGO na forma de partículas com alta reatividade (área superficial) e sinterabilidade. Com base nestes resultados de termogravimetria, esta temperatura de calcinação pode ser entendida como um limite máximo, uma vez que pós mais finos e reativos são susceptíveis de serem obtidos a temperaturas de calcinação mais baixas. As formulações 20CGO 10m e 20m foram as que apresentaram maior perda de massa (10,2%) uma diferença de 0,3% para a amostra  $\text{CeO}_2$  que apresentou a menor perda (8,9%).

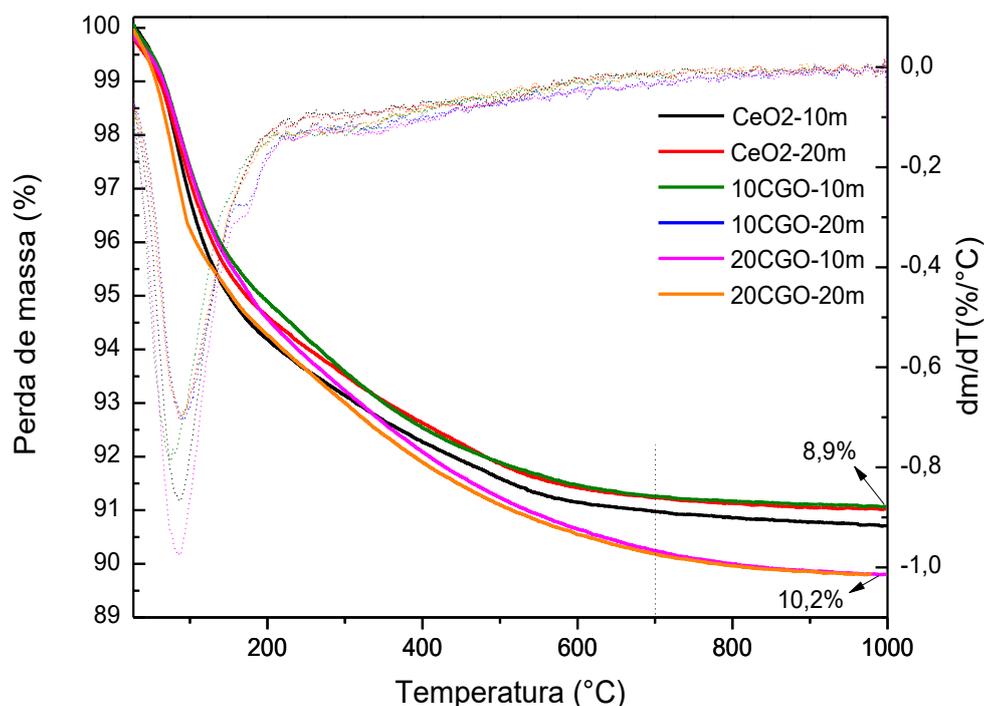


Figura 2 - Curva TG e DTG das formulações propostas

A análise térmica diferencial (DTA) dos pós precursores é apresentada na Figura 3. Um pico endotérmico é observado a cerca de 100 °C em todas as formulações, e corresponde à eliminação da água superficial nas amostras. O pico endotérmico por volta de 230°C representa a decomposição de nitratos (residual). Observa-se também um pico exotérmico entre 320 e 394 °C que é seguido por um pico endotérmico entre 690 e 853 °C, provavelmente associado com a desidratação do hidróxido de cério para o óxido de cério e a oxidação de hidróxido de gadolínio para óxido de gadolínio. A amostra 20CGO-20min foi a que apresentou a maior temperatura para formação dos óxidos, concluindo que a adição de gadolínio retarda processo de cristalização da CGO. A formação dos óxidos está de acordo com o espectro de difração de raios X apresentado na Figura 4 para as amostras calcinadas a 700°C.

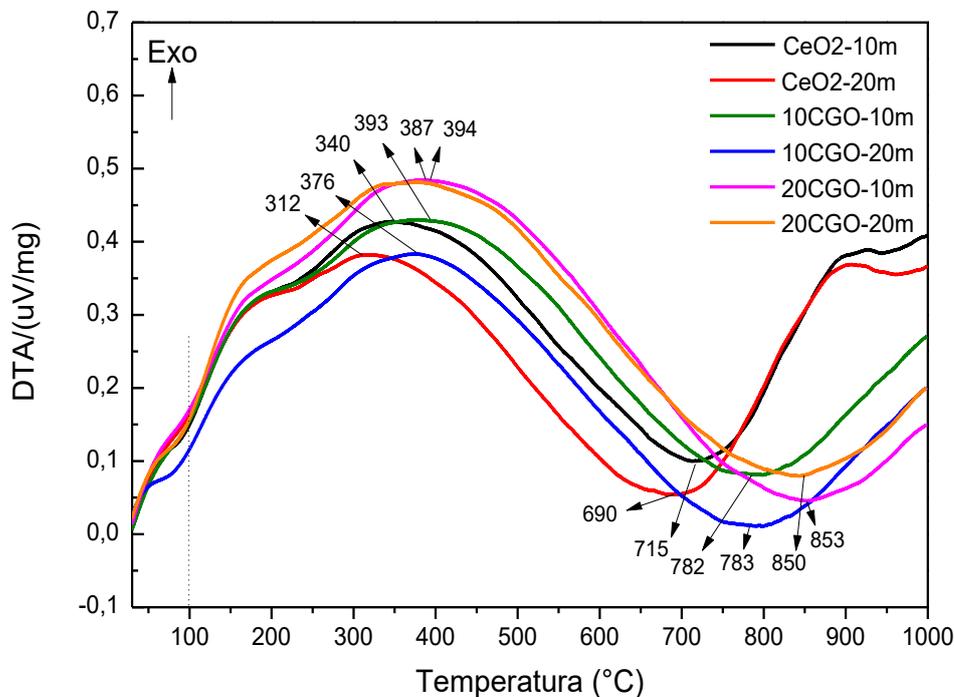


Figura 3 – Curvas de DTA das formulações propostas

Os difratogramas das amostras calcinadas estão representados na Figura 4. Após a calcinação das amostras foi possível constatar um deslocamento de picos evidenciando a formação de solução sólida, fase cúbica (fluorita), nenhum pico secundário foi observado. Os padrões de difração obtidos correspondem às cartas JCPDS no. 34-0394 para as amostras CeO<sub>2</sub> puro, JCPDS no. 01-075-0161 para as amostras 10CGO e JCPDS no. 01-075-0162 para as 20CGO.

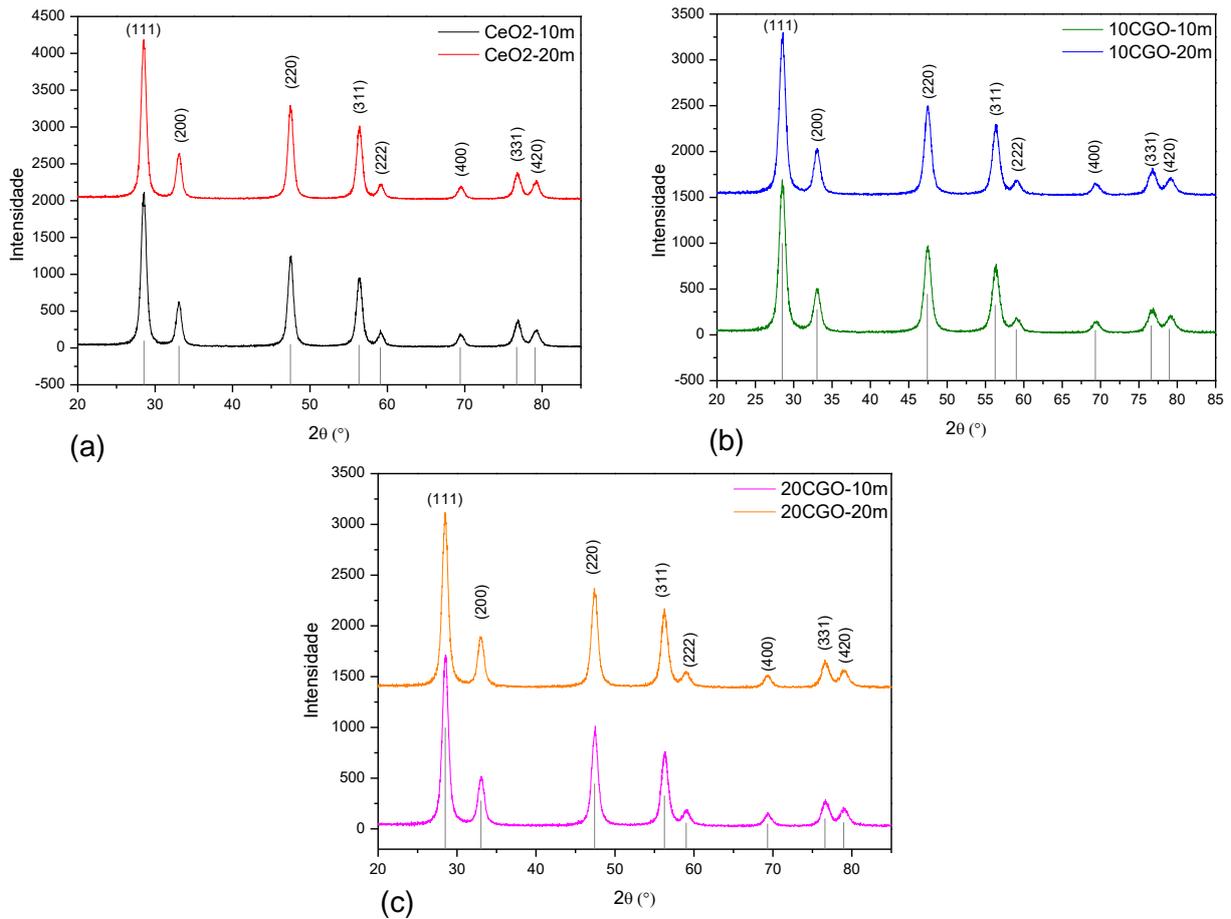


Figura 4 – Difractogramas das amostras com seus respectivos padrões JCPDS (a) no. 34-0394, (b) no. 01-075-0161, (c) no. 01-075-0162.

As curvas de retração linear obtidas através de dilatometria são mostradas na Figura 5. Para CeO<sub>2</sub>-10m e CeO<sub>2</sub>-20m observa-se uma curva típica de retração linear onde a fase inicial do processo de sinterização ocorre em aproximadamente 900°C. O estágio intermediário de sinterização, onde a retração do compacto é mais acentuada está entre 950 e 1150 °C. A retração cessa à aproximadamente 1200°C, indicando o estágio final de sinterização, onde há predominância do crescimento de grãos.

Observa-se claramente a dependência do tempo síntese na retração linear dos corpos de prova, de maneira que todas as amostras sintetizadas a 20 min apresentaram maior retração e conseqüentemente, como ilustrado na Figura, apresentaram densidades relativas superiores às amostras sintetizadas à 10min.

As amostras 10CGO e 20CGO continuam retraindo até 1500°C. Com base nestes resultados as amostras CeO<sub>2</sub> foram sintetizadas à 1200°C e as amostras 10CGO e 20CGO à 1500°C.

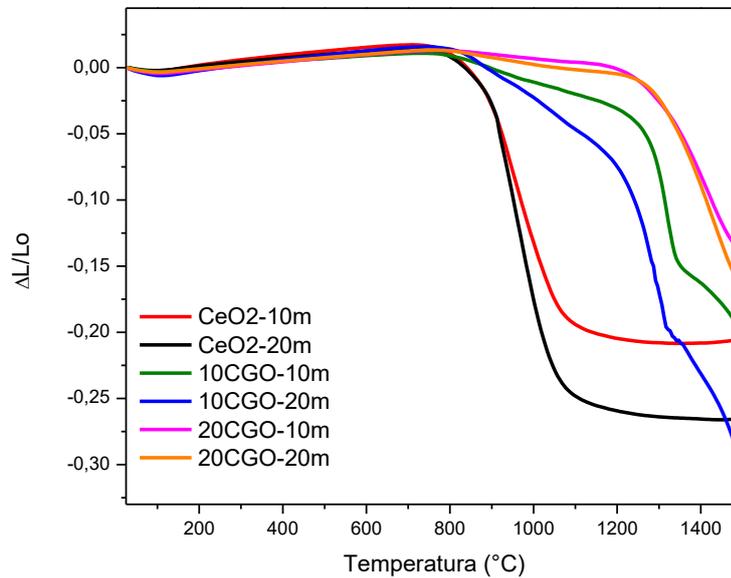


Figura 5 - Retração linear dos corpos de prova compactados

## CONCLUSÕES

Pós com composições de Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> com x=0, x=0.1 e x=0.2 foram obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em temperatura e tempos e temperaturas de síntese baixos. Para todas as formulações propostas, os difratogramas dos pós precursores apresentam picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, referente ao óxido de cério (CeO<sub>2</sub>), sem presença de picos secundários. As amostras processadas em patamar de 20 minutos apresentaram tamanho de cristalito inferior às tratadas em patamar de 10 minutos.

De acordo com as análises termogravimétricas as maiores perdas de massa ocorrem abaixo de 600 °C, referentes à eliminação de água adsorvida e decomposição de nitratos residuais, e se estabiliza em torno 700°C. A amostra 20CGO-20min foi a que apresentou a maior temperatura para formação dos óxidos, concluindo que a adição de gadolínio retarda processo de cristalização da CGO.

As curvas de retração linear mostraram que a retração cessa à aproximadamente 1200°C para as amostras de CeO<sub>2</sub> e as amostras 10CGO e 20CGO continuaram retraindo até 1500°C.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a CAPES pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. Choudhury, H. Chandra, and A. Arora, "Application of solid oxide fuel cell technology for power generation-A review," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 20, pp. 430-442, Apr 2013.
- [2] D. Z. d. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, and R. Muccillo, "Materiais cerâmicos para células a combustível," *Cerâmica*, vol. 50, pp. 275-290, 2004.
- [3] T. S. Martins, T. L. R. Hower, and R. S. Freire, "Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais," *Química Nova*, vol. 30, pp. 2001-2006, 2007.
- [4] P. Arunkumar, M. Meena, and K. S. Babu, "A review on cerium oxide-based electrolytes for ITSOFC," *ICE Publishing journal*, vol. 1, pp. 288 – 305, 2012.
- [5] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2423-2435, 2000.
- [6] M. S. Dresselhaus and I. L. Thomas, "Alternative energy technologies, in Nature insight," *Nature* vol. 414, pp. 332-337, 2001.
- [7] B. C. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, vol. 414, pp. 345-352, 2001.
- [8] S. C. Singhal and K. Kendall, "Chapter 1 - Introduction to SOFCs," in *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*, S. C. Singhal and K. Kendal, Eds., ed Amsterdam: Elsevier Science, 2003, pp. 1-22.
- [9] N. Q. Minh, "Solid oxide fuel cell technology-features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 271-277, Oct 29 2004.
- [10] M. Yoshimura and K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 2085-2103, Apr 2008.
- [11] Y. C. Dong, S. Hampshire, B. Lin, Y. H. Ling, and X. Z. Zhang, "High sintering activity Cu-Gd co-doped CeO<sub>2</sub> electrolyte for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 6510-6515, Oct 1 2010.
- [12] M. Khandelwal, A. Venkatasubramanian, T. R. S. Prasanna, and P. Gopalan, "Correlation between microstructure and electrical conductivity in composite electrolytes containing Gd-doped ceria and Gd-doped barium cerate," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 559-568, Apr 2011.

- [13] T. A. Adams, J. Nease, D. Tucker, and P. I. Barton, "Energy Conversion with Solid Oxide Fuel Cell Systems: A Review of Concepts and Outlooks for the Short- and Long-Term," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 3089-3111, Mar 6 2013.
- [14] C. G. M. Lima, T. H. Santos, J. P. F. Grilo, R. P. S. Dutra, R. M. Nascimento, S. Rajesh, *et al.*, "Synthesis and properties of CuO-doped Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> electrolytes for SOFCs," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 4161-4168, 2015.
- [15] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J. Espindola-Canuto, P. Ramos-Alvarez, and E. Moran, "Increased ionic conductivity in microwave hydrothermally synthesized rare-earth doped ceria Ce<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>O<sub>2-(x/2)</sub>," *Journal of Power Sources*, vol. 209, pp. 163-171, Jul 1 2012.
- [16] B. Z. Matović, D. M. Bučevac, M. Rosić, B. M. Babić, Z. D. Dohcević-Mitrović, M. B. Radović, *et al.*, "Synthesis and characterization of Cu-doped ceria nanopowders," *Ceramics International*, vol. 37, pp. 3161-3165, 12// 2011.
- [17] M. J. C. D. Oliveira, M. R. Quirino, and L. Gama, "Influência do tempo na obtenção de catalisadores de céria pelo método hidrotérmico via energia de micro-ondas " *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. v. 10, pp. 40– 44 2015.

## **PROPERTIES OF CERIA DOPED WITH GADOLINEA VIA MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL SYNTHESIS**

*The solid solution of CeO<sub>2</sub> doped with Gd<sup>3+</sup> (CGO) is a promising candidate for electrolyte in Solid Oxide Full Cells (SOFCs) operating in intermediate and low temperatures. The reduction of the working temperature of these energy conversion devices is the great technological challenge to its marketing. In this work, nanocrystalline powders of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> with x=0, x=0.1 e x=0.2 were obtained via microwave-hydrothermal synthesis at low temperature and times of synthesis (10 and 20 min at 120° C). The powders were analyzed by TG-DTA, DRX and dilatometry. The results showed characteristic peaks of the cubic fluorite-type structure, referring to the cerium oxide (CeO<sub>2</sub>), without the presence of secondary peaks. It was also observed that the samples processed at levels of 10 and 20 minutes showed distinct behaviors in contrast to the concentrations of Gd<sup>3+</sup>.*

Keywords: synthesis, CGO, microwave, characterization.